



21 Aktenzeichen: P 38 08 114.8  
22 Anmeldetag: 11. 3. 88  
43 Offenlegungstag: 21. 9. 89

Behördenabteilung

DE 3808114 A1

71 Anmelder:  
Grillo-Werke AG, 4100 Duisburg, DE

74 Vertreter:  
Schönwald, K., Dr.-Ing.; von Kreisler, A.,  
Dipl.-Chem.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Selting, G., Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer, G., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 5000 Köln

72 Erfinder:  
Desai, Natvarlal, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 4220  
Dinslaken, DE; Lowicki, Norbert, Dipl.-Chem.  
Dr.-Ing., 4100 Duisburg, DE

54 Mittel mit desodorierender Wirkung

Mittel mit desodorierender Wirkung enthalten

- a) das Zinksalz der Ricinolsäure sowie gegebenenfalls das Zinksalz der Abietinsäure und/oder weitere Zinksalze anderer gesättigter oder ungesättigter hydroxiliierter Fettsäuren mit 17 und mehr C-Atomen, wobei sie zusätzlich enthalten
- b) 5 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Partialester von Di- oder Polyhydroxyalkanen, Mono- und Di-Sacchariden, Polyethylenglykolen oder Alkanolaminen mit den En-Addukten von Maleinsäureanhydrid an mindestens einfach ungesättigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 10 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einer Säurezahl von 10 bis 140 und
- c) 0 bis 15 Gew.-% Amino- und/oder Amidverbindungen.

DE 3808114 A1

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel mit desodorierender Wirkung, enthaltend das Zinksalz der Ricinolsäure sowie gegebenenfalls das Zinksalz der Abietinsäure und/oder weitere Zinksalze anderer

5 gesättigter oder ungesättigter hydroxiliierter Fettsäuren mit 17 und mehr C-Atomen.  
Der Begriff der Desodorierung, das Unriechbarmachen unangenehm riechender Substanzen, wird in der Kosmetik hauptsächlich für die Beseitigung von Schweißgeruch verwendet. Als Maßnahme dafür wurden werden immer noch vorwiegend bakterizide Wirkstoffe eingesetzt. Dadurch werden aber unangenehm riechen-  
10 de Substanzen des Schweißes nicht unmittelbar beseitigt. Es wird lediglich deren Entstehen durch bakterielle Zersetzung von Inhaltsstoffen des Schweißes verhindert. Außer Bakteriziden werden auch sogenannte Ferment-  
blocker, z. B. Zitronensäureester, eingesetzt, die in ähnlicher Weise der Schweißzersetzung entgegenwirken. Eine andere Methode dieser sogenannten Körperdesodorierung setzt die Schweißabsonderung der Haut durch  
Anwendung adstringierender Wirkstoffe, z. B. Aluminium-oxichlorid, herab.

Die vorstehend beschriebenen Maßnahmen zur Körperdesodorierung greifen in die Biologie der Hautflora ein oder stören die Hautfunktion (Schweißabsonderung) direkt. Hierdurch werden oft Hautirritationen hervor-  
15 gerufen. Die einseitig bakterizide Eigenschaft derartig desodorierender Wirkstoffe begünstigt außerdem oft Pilzüberwucherung der Haut, da das ökologische Gleichgewicht zwischen Bakterien und Pilzen gestört wird.

Ein gänzlich neuer Weg der Körperdesodorierung wurde in der DE-PS 17 92 074 beschrieben, nämlich die Verwendung des Zinksalzes der Ricinolsäure. Diese Verbindung ist imstande, S- und N-haltige funktionelle  
20 Gruppen organischer Substanzen chemisch zu binden. Auf diese Weise werden z. B. Mercaptane, Thioether und Amine unriechbar gemacht. Im wesentlichen sind es Verbindungen dieser Art, die durch bakteriellen bzw. fermentativen Eiweißabbau im Schweiß entstehen und dadurch für den unangenehmen Körpergeruch verant-  
wortlich sind. Mit Hilfe des Zn-Ricinoleats ist es somit möglich, bestehende Körpergerüche zu beseitigen sowie durch bakterielle Wirkung neu entstehende Gerüche sofort zu binden. Diese Methode der Desodorierung  
25 besitzt den Vorzug, keinerlei Störung der Hautflora zu bewirken.

Der Wirkungsmechanismus für die chemische Bindung organischer Substanzen mit z. B. Sulfhydryl- und Amino-Gruppen an das Zinksalz der Ricinolsäure konnte bisher in seinen Einzelheiten noch nicht vollständig  
aufgeklärt werden. In mehreren Forschungsarbeiten wurden Erkenntnisse gewonnen, die auf das Entstehen von  
30 Einschlußverbindungen (Clathrate) hindeuten. Weiterführende Untersuchungen geben Anlaß zu der Annahme, daß Clathrate möglicherweise nur bei Vorhandensein von C—S—H bzw. C—S—C-Gruppen gebildet werden; Amino-N geht offenbar nur oder mindestens primär eine komplexartige Bindung zum Zn als Zentral-Atom ein.  
Die Reaktionen laufen dabei mit positiver Wärmetönung ab. Im Fall der Bindung von Aminen werden z. B. 13—15 Kcal/Mol an Wärme frei; das sind Werte, die um den Faktor 100—1000 höher liegen als Adsorptions-  
oder Lösungswärmen.

35 Die bei der Bindung der verschiedenen riechenden Substanzen zwar unterschiedlichen, aber stets relativ hohen Wärmetönungen lassen darauf schließen, daß stabile Verbindungen gebildet werden. Die Fähigkeit des Zink-Ricinoleats, Substanzen dieser Art chemisch fest zu binden, ermöglicht seine Verwendung nicht nur für die Beseitigung von Körpergerüchen, sondern auch die von Fäkalien, Müllablagerungen und anderen unangeneh-  
men Haushalts- und Industrieerüchen.

40 Das Zink-Ricinoleat ist als reine Substanz infolge seines Eigengeruches für kosmetische Zubereitungen nicht direkt verwendbar; es müßte außerdem auch noch in hohen Konzentrationen verwendet werden, um die gewünschte Deodorant-Wirkung zu erzielen. Gemäß DE-PS 17 92 074 wurde gefunden, daß Zusätze von 2—15% Zinksalzen höherer hydroxiliierter Fettsäuren sowie der Abietinsäure synergistisch wirken und die  
45 Wirksamkeit des Zink-Ricinoleats als Desodorant um den Faktor 5—7 verstärken. Der störende Eigengeruch des Zink-Ricinoleats ist bei diesen Wirkstoffgemischen nicht mehr feststellbar. Sie werden von der Anmelderin unter dem Handelsnamen "Grillocin" angeboten und für die Herstellung desodorierender kosmetischer Präpara-  
te sowie zur Beseitigung störender Gerüche in Haushalt, Tierhaltung und Industrie eingesetzt. Der Anwendung des Wirkstoffgemisches sind jedoch, besonders im kosmetischen Bereich, infolge einiger seiner spezifischen  
50 Eigenschaften gewisse Grenzen gesetzt. Dies betrifft insbesondere seine Wasserunlöslichkeit sowie die starke Klebrigkeit. Die Wasserunverträglichkeit des Zink-Ricinoleats mit und ohne Zusätze anderer Zinksalze macht sich besonders bei den Präparaten bemerkbar, die unumgänglich gewisse Mengen Wasser enthalten müssen.  
Dadurch aber können Ausflockungen verursacht werden, die auch die desodorierende Wirkung vermindern können. Eine direkte Kombination des Zink-Ricinoleat-Wirkstoffgemisches mit bekannten und üblicherweise  
55 verwendeten hydrophilen Komponenten war nicht möglich. Eigene Untersuchungen ergaben, daß Kombination des Wirkstoffgemisches mit 10—15% Triethanolamin seine Wasserunverträglichkeit mindern. Hierbei wurde überraschenderweise festgestellt, daß dieses tertiäre Amin mit dem Wirkstoffgemisch zwar unter Wärme-  
entwicklung reagiert, aber seine desodorierende Wirksamkeit nicht beeinträchtigt. Diese Wirkstoffkombination ermöglicht bereits die Herstellung kosmetischer Präparate mit Wassergehalten bis zu 20%; verdünntalkoholi-  
sche Lösungen dieser Art bleiben klar. Hierbei verstärkt sich aber der Nachteil der Klebrigkeit auf der Haut.

60 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Wirkstoffgemisch auf der Basis von Zink-Ricino-  
leat zu entwickeln, das in hohem Maße wasserträglich ist und keine Klebrigkeit auf der Haut mehr bewirkt, dabei jedoch seine hohe desodorierende Wirkung behält.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch Mittel mit desodorierender Wirkung, ent-  
haltend

65 a) das Zinksalz der Ricinolsäure sowie gegebenenfalls das Zinksalz der Abietinsäure und/oder weitere Zinksalze anderer gesättigter oder ungesättigter hydroxiliierter Fettsäuren mit 17 und mehr C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich enthalten

- b) 5 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Partialester von Di- oder Polyhydroxyalkanen, Mono- und Di-Sacchariden, Polyethylenglykolen mit den En-Addukten von Maleinsäureanhydrid an mindestens einfach ungesättigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 10 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einer Säurezahl von 10 bis 140 und  
 c) 0 bis 15 Gew.-% Amino- und/oder Amidoverbindungen.

5

Die Partialester von Di- oder Polyhydroxyalkanen, Mono- und Disacchariden, mit den En-Addukten von Maleinsäureanhydrid an mindestens einfach ungesättigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 10 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einer Säurezahl von 10 bis 140 sind in der EP-A-00 46 070 der Anmelderin beschrieben. In analoger Weise können auch entsprechende Partialester von Polyethylenglykolen hergestellt werden. Auch zur Abpufferung von Partialestern mit relativ hoher Säurezahl kann ein Alkanolamin verwendet werden.

10

Überraschenderweise wurde hierbei festgestellt, daß diese Partialester darüber hinaus imstande sind, die zur Steigerung der desodorierenden Wirkung des Zink-Ricinoleats erforderlichen synergistisch wirkenden Zusätze ganz oder teilweise zu ersetzen. Zur Herstellung der hier erfindungsgemäß verwendeten Partialester werden ungesättigte Fettsäuren wie z. B. Ricinolsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure bzw. Gemische derselben verwendet.

15

Als besonders vorteilhaft haben sich Partialester von En-Addukten der vorstehend genannten Fettsäuregemische mit Saccharose oder auch mit Polyethylenglykolen (z. B. 200 oder 400) erwiesen, bei denen eine Säurezahl zwischen 30 und 40 eingestellt wird. Analog hierzu können als alkoholische Komponente auch andere Zucker, z. B. Mono- oder Di-Saccharide gemäß EP-A-00 46 970 in den Partialestern gebunden vorliegen. Erfindungsgemäße Wirkstoffgemische dieser Art, bestehend aus Zink-Ricinoleat mit 10–25% Partialestern wie vorstehend beschrieben, 2–5% Zinksalzen mehrfach hydroxiliertter Fettsäuren und 1–3% Zinksalz der Abietinsäure besitzen bereits eine sehr gute Wasserverträglichkeit. Kosmetische Deodorant-Präparate mit Wassergehalten bis zu 30% sind nahezu unbegrenzt ohne Ausflockungen und Phasentrennung haltbar. Die Deodorantwirkung dieses verbesserten Wirkstoffgemischs entspricht dem des Wirkstoffes gemäß DE-PS 17 92 074, jedoch ist seine Klebrigkeit im Vergleich zu dem letztgenannten deutlich verringert.

20

25

Analog der oben erwähnten Löslichkeitsverbesserungen des bisher verwendeten Wirkstoffgemisches mit Hilfe von Triethanolamin wurde weiterhin gefunden, daß auch die oben genannten verbesserten Wirkstoffgemische durch Amido- und Aminogruppen nochmals verbessert werden können. Dadurch gelingt offensichtlich eine relativ leicht lösbare aber ausreichend feste und im Sinne der Löslichkeitsverbesserung wirksame Bindung zwischen dem Zentralatom Zink und den hydrophilen Komponenten. Die relativ leichte Verbindung zwischen dem Zink und dem Aminostickstoff ist offensichtlich erforderlich, um die Desodorantwirkung zur Bindung unangenehm riechender Amine nicht zu beeinträchtigen.

30

Erfindungsgemäß wird diese vorstehend beschriebene Möglichkeit zur Löslichkeitsverbesserung beispielsweise dadurch genutzt, daß die Partialester, die mit Säurezahlen zwischen 60 und 100 hergestellt werden, anschließend durch Amine, beispielsweise Triethanolamin, auf pH-Werte um 6,5 abgepuffert werden. Wirkstoffgemische aus Zink-Ricinoleat mit 8 bis 20% Aminogruppen enthaltenden Partialestern besitzen eine hervorragende Wasserverträglichkeit. Ihre desodorierende Wirkung übertrifft die der bisher bekannten Wirkstoffgemische und kann durch Zusätze von je 0,5–4% Zinksalz der Abietinsäure sowie Zinksalzen mehrfach hydroxiliertter Fettsäuren noch weiter gesteigert werden. Es besitzt keinerlei Klebwirkung. In kosmetischen Zubereitungen mit Wassergehalten bis zu 50% bleibt das Wirkstoffgemisch klar gelöst und zeigt auch nach mehrmonatiger Standzeit keinerlei Ausflockung oder Phasentrennung.

35

40

Erfindungsgemäß können die Aminogruppen nicht nur durch die vorstehend beschriebene salzartige Bindung von Aminen mit den Partialestern in den Molekülverband eingeführt werden, sondern auch durch Kombinationen der Partialester mit Aminosäureestern. Als besonders vorteilhaft haben sich für diesen Zweck die Glykolester der Asparagin- und der Glutaminsäure erwiesen. Derartige verbesserte Wirkstoffgemische sind den weiter oben beschriebenen in Bezug auf Wasserverträglichkeit und Deodorantwirkung absolut gleichwertig. Auch diese weisen keinerlei Klebwirkung auf.

45

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform des verbesserten Wirkungsgemisches besteht in der Kombination von Zink-Ricinoleat mit Amidoestern.

50

Die genannten Amidoester (bzw. Halbester) werden bekanntlich durch die Umsetzung von Alkanolamiden (Amidierung von Fettsäuren mit Monoethanolamin) mit Maleinsäureanhydrid hergestellt. Es können Amidoester der Laurinsäure, Cocosfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Ricinolsäure eingesetzt werden, wobei die Amidoester der Ölsäure und Ricinolsäure bevorzugt verwendet werden. Gemische dieser Amidoester mit Partialestern wirken stärker synergistisch als die früher verwendeten Zinksalze höherer hydroxiliertter Fettsäuren und können diese vollständig in dem Deodorant-Wirkstoffgemisch ersetzen.

55

Die in Mengen von 5–25% dem Zink-Ricinoleat zugesetzten Gemische aus Amido- und Partialestern bestehen meist zu 10–35% (vorzugsweise 25–30%) aus den ersteren und zu 65–90% (bevorzugt 70–75%) aus den Partialestern. Die alkoholische Komponente der letzteren ändert sich nicht gegenüber den weiter oben beschriebenen Zusammensetzungen. Sie kann also aus Partialestern mit Ethylenglykol, Polyethylenglykolen oder Sacchariden bestehen. Verbesserte Deodorant-Wirkstoffgemische dieser Art enthalten vorzugsweise 70–80% Zink-Ricinoleat und 20–30% des Gemisches aus Amidoestern und Partialestern. Vorteilhaft ist auch hier ein Zusatz von 0,5–1% Zinksalz der Abietinsäure.

60

Dieser Typ des verbesserten Wirkstoffgemisches kann in Zubereitungen in praktisch allen Verhältnissen in Wasser kombiniert werden, ohne daß deren Haltbarkeit in irgendeiner Weise beeinträchtigt wird. Auch die Deodorantwirkung ist hier ausgezeichnet; die fertigen Präparate weisen keine klebrigen Eigenschaften auf.

65

Derartige alkoholfreie Zubereitungen auf rein wäßriger Basis haben nicht nur für die Kosmetik, sondern auch für den Haushalt, Hygiene und desodorierende Industriereiniger besonderes Interesse. Die nachfolgenden

Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken:

#### Bezugs-Beispiel 1

##### Herstellung eines Zinksalzes

Es wird eine Mischung aus 84% Ricinolsäure, 11% Ölsäure und 5% Abietinsäure hergestellt. Diese Mischung hat folgende Zusammensetzung:

	Ricinolsäure	71,1%
10	Ölsäure	11,1%
	Linolsäure	6,4%
	Linolensäure	0,3%
	Stearin-Palmitinsäure	6,1%
15	Abietinsäure	5,0%

293,32 g (1 Mol) der o.a. Fettsäuremischung wird mit 39,99 g (1 Mol) Natriumhydroxid gelöst und in 200 ml Wasser bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Natriumsalz des Fettsäuregemischs wird anschließend mit 143,77 g (0,5 Mol) Zinksulfatheptahydrat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) bei 70–90°C umgesetzt. Das hierbei entstandene Zinksalz wird nach bekanntem Verfahren sulfatfrei gewaschen, getrocknet und pulverisiert.

#### Bezugs-Beispiel 2

##### Herstellung eines Zinksalzes

Es wird eine Mischung aus 76,8% Ricinolsäure, 19% Ölsäure und 4,2% Abietinsäure hergestellt. Diese Mischung hat folgende Zusammensetzung:

	Ricinolsäure	65,0%
30	Ölsäure	16,0%
	Linolsäure	6,7%
	Linolensäure	0,5%
	Trihydroxystearinsäure	7,6%
35	Abietinsäure	4,2%

291,82 g (1 Mol) der o.a. Fettsäuremischung wird mit 39,99 g (1 Mol) Natriumhydroxid gelöst und 143,77 g (0,5 Mol) Zinksulfatheptahydrat nach dem im Bezugs-Beispiel 1 angegebenen Verfahren umgesetzt. Das Zinksalz wird sulfatfrei gewaschen, getrocknet und pulverisiert.

#### Bezugs-Beispiel 3

##### Herstellung eines Saccharose-Partialesters (gemäß EP-A-00 46 970)

298,45 g Ricinolsäure (1 Mol) werden mit 98 g Maleinsäureanhydrid unter Stickstoff bei 170–175°C umgesetzt und mit Ethylenglykol so weit verestert, daß ein Partialester mit der Säurezahl 30–40 entsteht. 523 g des Partialesters werden mit 178 g Saccharose und 75 g Natriummethylatlösung (25%ig) bei 85°C unter Stickstoff innerhalb von 5 h umgesetzt. Der nach Entfernung des Glykols erhaltene rohe Saccharoseester wird mit Butanol und Chloroform gereinigt; Ausbeute 67% der Theorie. In analoger Weise werden anstelle von Ricinolsäure z. B. Ölsäure oder Linolsäure zur Herstellung der entsprechenden Partialester verwendet. Ebenso werden anstelle von Zucker Polyole als alkoholische Komponente eingesetzt.

#### Bezugs-Beispiel 4

##### Herstellung eines Aminogruppen-haltigen Partialesters

Das En-Addukt aus 1 Mol Ricinolsäure und 1 Mol Maleinsäureanhydrid gemäß Bezugs-Beispiel 3 wird mit Ethylenglykol bis zur Erreichung einer Säurezahl zwischen 100 und 120 teilweise verestert. Durch anschließende Umesterung mit Polyethylenglykol 400 entsteht ein Partialestergemisch mit einer Säurezahl von 75–80, das mit Triethanolamin auf einem pH-Wert von 6,5 abgepuffert wird. Nach Reinigung des Reaktionsproduktes mit Butanol und Chloroform erhält man ein hellgelbes, viskoses Produkt.

	Viskosität:	30 000 ± 5000 cp
65	Jodzahl:	35

OS 38 08 114

## Bezugs-Beispiel 5

## Herstellung eines Amidoesters (Halbester)

1000 g Ricinolsäure (3,36 Mol) werden mit 204,6 g (3,36 Mol) Monoethanolamin unter Zusatz von 7 g (25%ige) Natriummethylatlösung bei 155–160°C unter Wasserabspaltung (65 g) umgesetzt. Das Monoethanolamid der Ricinolsäure 1020,5 g (3,0 Mol) wird in einem weiteren Reaktionsschritt mit 293,7 g (3,0 Mol) Maleinsäureanhydrid bei 90°C innerhalb einer Stunde zum Halbester (Amidoester) umgesetzt.

Amidoester der Ricinolsäure:

Säurezahl: 110  
Verseifungszahl: 274

Bei dem Amidoester der Ricinolsäure handelt es sich um eine hellbraune Paste.

## Beispiel 1

Typische Zusammensetzungen von verbesserten Wirkstoffgemischen in Gew.-% (E und F als Vergleich)

Bestandteile	Wirkstoffgemische		C	D	E	F
	A	B				
Zinksalz gemäß Bezugs-Beispiel 1	55	60	—	—	100	—
Zinksalz gemäß Bezugs-Beispiel 2	—	—	57	62	—	100
Saccharoseester aus Ricinolsäure gemäß Bezugs-Beispiel 3	15	14	17	14	—	—
Partialester gemäß Bezugs-Beispiel 4	22	21	23	20	—	—
Amidoester gemäß Bezugs-Beispiel 5	8	5	3	4	—	—

## Beispiel 2

## Paneltest

Für die Ermittlung des Wirkungsnachweises der erfindungsgemäß verbesserten Wirkstoffgemische wurde ein Paneltest mit 80 Probanden durchgeführt. Zur Vorbereitung der Probanden, die aus verschiedenen Berufszweigen ausgewählt wurden (Hausfrauen, Büroangestellte, Laboranten und Betriebsarbeiter), wurden je ein Stück Syndetseife ohne jeden Wirkstoff und Parfüm ausgegeben. Sie erhielten die Anweisung, während der gesamten Testzeit (14 Tage) keine andere Seife und keine Desodorantien, Antiperspirantien oder Parfüm zu benutzen. Alle Probanden erhielten einen Körperspray mit dem bisherigen Wirkstoff aus Zink-Ricinoleat (Wirkstoff E oder F als Kontrollspray) und ein anderes Spray aus den neuen verbesserten (A, B, C und D) Wirkstoff-Varianten für Vergleichsuntersuchung.

Sprayrezeptur:

Wirkstoff 1,0%  
Ethanol 96%ig 26,7%  
1,2-Propylenglykol 2,0%  
Parfüm 0,3%  
Treibgas 11/12 70,0%

## Ergebnisse des Paneltests

5	Gruppe (je 20 Pro- banden)	Wirkstoff- gemisch (gemäß Beispiel 1)	Klebwirkung (nach Abdunsten des Alkohols)	Beurteilung der Desodorantwirkung nach			
				2 h	4 h	8 h	12 h
10	1	A (links)	13 gut 1 mangelhaft 6 sehr gut	4 sehr gut 16 sehr gut	3 sehr gut 16 gut 1 mangelhaft	12 gut 6 sehr gut 2 mangelhaft	2 sehr gut 14 gut 4 mangelhaft
15		E (rechts)	14 mangelhaft 6 gut	3 sehr gut 17 gut	2 sehr gut 14 gut 4 mangelhaft	1 sehr gut 11 gut 8 mangelhaft	1 gut 19 mangelhaft
20	2	B (links)	14 gut 4 sehr gut 2 mangelhaft	4 sehr gut 14 gut 2 mangelhaft	5 sehr gut 14 gut 1 mangelhaft	4 sehr gut 13 gut 3 mangelhaft	3 sehr gut 12 gut 5 mangelhaft
25		F (rechts)	15 mangelhaft 5 gut	2 sehr gut 14 gut 4 mangelhaft	1 sehr gut 13 gut 6 mangelhaft	1 sehr gut 13 gut 6 mangelhaft	2 gut 18 mangelhaft
30	3	C (rechts)	15 gut 3 sehr gut 2 mangelhaft	5 sehr gut 14 gut 1 mangelhaft	4 sehr gut 14 gut 2 mangelhaft	3 sehr gut 13 gut 4 mangelhaft	2 sehr gut 13 gut 5 mangelhaft
35		E (links)	16 mangelhaft 4 gut	3 sehr gut 13 gut 4 mangelhaft	3 sehr gut 13 gut 4 mangelhaft	2 sehr gut 10 gut 8 mangelhaft	3 gut 17 mangelhaft
40	4	D (rechts)	14 gut 4 sehr gut 2 mangelhaft	6 sehr gut 13 gut 1 mangelhaft	4 sehr gut 14 gut 2 mangelhaft	4 sehr gut 14 gut 2 mangelhaft	3 sehr gut 15 gut 2 mangelhaft
45		F (links)	15 mangelhaft 5 gut	14 gut 5 mangelhaft	6 gut 13 mangelhaft	5 gut 14 mangelhaft	4 gut 16 mangelhaft
50							

Der Test wurde in den Sommermonaten durchgeführt und die Probanden wurden gebeten, morgens nach dem Waschen die zwei Sprays unter standardisierten Bedingungen in die linke bzw. rechte Achselhöhle zu applizieren. Die Beurteilung der Geruchslöschung nach 2 und 4 Stunden wurde durch die Probanden selbst vorgenommen. Nach 8 und nach 12 Stunden prüften je drei trainierte Geruchsprüfer.

Beurteilt werden sollten im Vergleich wechselnd die Deodorant-Wirkung sowie von den Probanden selbst die ggf. empfundene Klebrigkeit des Wirkstoffes nach dem Abdunsten des Alkohols. Als Bewertung der Deodorantwirkung wurden die Benotungen sehr gut, gut und mangelhaft vereinbart. Für die Klebwirkung sollten bei trockenem Hautgefühl sehr gut oder gut, bei leichter Klebwirkung mangelhaft angegeben werden.

Die Ergebnisse des Geruchstestes zeigen, daß die verbesserten Wirkstoffgemische deutlich länger desodorierend wirken als der früher verwendete. Wesentlich jedoch ist der bei diesem Test ebenfalls festgestellte Umstand, daß diese Wirkstoffgemische keine Klebwirkung mehr auf der Haut besitzen.

## Beispiel 3

Der Nachweis der deutlich besseren Wasserverträglichkeit bei den erfindungsgemäß verbesserten Wirkstoffgemischen wird anhand der folgenden Beispiele kosmetischer Zubereitungen dargestellt (siehe Pumpspray-Re-

zepturen 1 — 6):

	Pumpspray-Rezepturen						5
	1	2	3	4	5	6	
Zinksalz nach Bezugs-Beispiel 1	2	—	—	—	—	—	10
Zinksalz nach Bezugs-Beispiel 2	—	2	—	—	—	—	
Wirkstoffgemisch A	—	—	2	—	—	—	
Wirkstoffgemisch B	—	—	—	2	—	—	
Wirkstoffgemisch C	—	—	—	—	2	—	
Wirkstoffgemisch D	—	—	—	—	—	2	15
Alkohol (96%)	81,5	81,5	81,5	81,5	81,5	81,5	
Isopropylmyristat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Wasser (dest.)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	
Parfüm Ed C	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Ausfällungen nach 24 h bei —5°C	stark	stark	keine	keine	keine	keine	20
Ausfällungen nach 24 h bei RT	leicht	leicht	keine	keine	keine	keine	
Ausfällungen nach 500 h bei RT	stark	stark	keine	leicht	keine	keine	

## Patentansprüche

1. Mittel mit desodorierender Wirkung, enthaltend
  - a) das Zinksalz der Ricinolsäure sowie gegebenenfalls das Zinksalz der Abietinsäure und/oder weitere Zinksalze anderer gesättigter oder ungesättigter hydroxiliertter Fettsäuren mit 17 und mehr C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich enthalten
  - b) 5 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Partialester von Di- oder Polyhydroxyalkanen, Mono- und Di-Sacchariden, Polyethylenglykolen oder Alkanolaminen mit den En-Addukten von Maleinsäureanhydrid an mindestens einfach ungesättigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 10 bis 25 Kohlenstoffatomen mit einer Säurezahl von 10 bis 140 und
  - c) 0 bis 15 Gew.-% Amino- und/oder Amidoverbindungen.
2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe a) enthält
 

50 bis 88 Gew.-% Zinksalz der Ricinolsäure,  
1 bis 5 Gew.-% Zinksalz der Abietinsäure und  
0 bis 7 Gew.-% Zinksalz der Trihydroxystearinsäure.
3. Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe b) enthält
 

0 bis 35 Gew.-% Partialester von Aminoalkanolen und  
65 bis 100 Gew.-% Partialester von Ethylenglykol, Saccharose und/oder Polyethylenglykol.
4. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe c) enthält Triethanolamin und/oder Amidoester der Fettsäuren mit C<sub>12</sub>—C<sub>20</sub>-Kohlenstoffatome.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**